

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° d publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 622 343

(21) N° d'enregistrement national :

87 14780

(51) Int Cl<sup>4</sup> : G 21 C 3/62; C 04 B 35/51.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A

(22) Date de dépôt : 26 octobre 1987.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, Etablissement de Caractère Scientifique, Technique et Industriel. — FR.

(72) Inventeur(s) : Jacques Heyraud.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 17 du 28 avril 1989.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(73) Titulaire(s) :

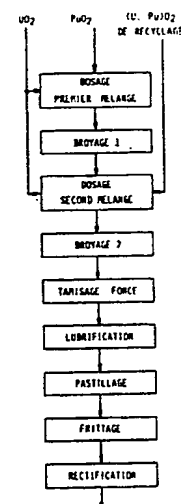
(74) Mandataire(s) : Brevatome.

(54) Procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à base d'oxyde mixte (U, Pu)O<sub>2</sub>.

(57) L'invention concerne la fabrication de pastilles combustibles nucléaires utilisables notamment dans les réacteurs nucléaires à eau.

Ce procédé consiste à soumettre à un pastillage puis à un frittage une charge de poudres de UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub> constituées de particules ayant des granulométries inférieures ou égales à 250 µm qui est préparée de la façon suivante : dosage d'un premier mélange de poudres suivi d'un broyage, puis dosage d'un second mélange de poudres par addition de UO<sub>2</sub> et éventuellement de poudres de recyclage, suivi d'un broyage pendant une durée limitée et d'un tamisage à travers un tamis ayant des ouvertures de dimensions inférieures ou égales à 250 µm.

La réalisation successive des deux broyages et du tamisage permet d'obtenir une poudre qui peut être directement soumise au pastillage sans étape intermédiaire de granulation.



FR 2 622 343 - A1

PROCEDE DE FABRICATION DE PASTILLES DE COMBUSTIBLE  
NUCLEAIRE A BASE D'OXYDE MIXTE (U, Pu)O<sub>2</sub>

DESCRIPTION

5 La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à base d'oxyde mixte (U, Pu)O<sub>2</sub> utilisables notamment dans les réacteurs nucléaires à eau, en particulier dans les réacteurs à eau pressurisée.

10 De façon plus précise, elle concerne un procédé permettant d'obtenir des pastilles frittées de combustible nucléaire présentant des propriétés améliorées en ce qui concerne leur possibilité de rectification à sec et leur aptitude à la dissolution dans les solutions généralement utilisées pour le  
15 retraitement des combustibles nucléaires irradiés.

Parmi les procédés utilisés jusqu'à présent pour la fabrication de pastilles combustibles nucléaires de ce type, on connaît par le document "Techniques de l'Ingénieur - Génie Nucléaire- B3630-1 à 3630-10", un procédé dans lequel on part  
20 d'un mélange de poudres de UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub> que l'on soumet à un broyage, un compactage et une granulation suivies d'un pastillage et d'un frittage.

Dans ce procédé qui est représenté de façon schématique sur la figure 1, on part de poudres de UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub> que l'on  
25 mélange dans les proportions voulues pour obtenir le taux de plutonium désiré, en tenant compte des caractéristiques isotopiques et des rapports métal-oxyde des différents lots de poudres utilisées. Ainsi, dans la première étape de dosage, on mélange les quantités voulues de poudres de UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> pour  
30 obtenir le taux de plutonium spécifié. On réalise ensuite la deuxième étape de broyage dans des jarres cylindriques contenant des boulets en matériau dur pour détruire les agglomérats de poudres, mélanger intimement les constituants et fragmenter les particules de poudres en augmentant ainsi leur aptitude au

35

frittage. On réalise ensuite la troisième étape de granulation qui consiste à compacter les poudres obtenues précédemment, puis à fractionner les compacts obtenus dans un concasseur et à les tamiser pour obtenir la granulométrie désirée et transformer la  
5 poudre en un produit plus dense et grossièrement sphérique. Après cette opération, on réalise l'étape de lubrification qui consiste à ajouter un lubrifiant tel que le stéarate de zinc ou de calcium aux granulés. On réalise ensuite le pastillage par pressage à pression constante du granulé dans des presses alternatives ou  
10 rotatives puis on procède au frittage pour densifier les pastilles et obtenir les caractéristiques finales.

Le procédé décrit ci-dessus permet d'obtenir des pastilles de combustible nucléaire répondant en tous points aux spécifications exigées, avec un très bon niveau de qualité.

15 Cependant, la structure interne des pastilles ainsi réalisées ne leur confère pas une aptitude satisfaisante à la rectification en raison de fissuration et de défauts d'aspect.

Par ailleurs, les pastilles frittées ainsi obtenues posent toujours certains problèmes pour obtenir ensuite la  
20 dissolution complète du plutonium lors des opérations de retraitement des pastilles irradiées. En effet, dans un réacteur nucléaire, ces pastilles sont soumises à des températures élevées, ce qui conduit à l'obtention d'oxyde de plutonium réfractaire difficile à dissoudre.

25 Aussi, il serait intéressant de pouvoir améliorer le taux de dissolution du plutonium présent dans ces pastilles irradiées pour éviter les pertes de plutonium et le traitement de déchets contenant du plutonium insoluble.

La présente invention a précisément pour objet un  
30 procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à base d'oxyde mixte  $(U, Pu)O_2$ , qui permet d'améliorer l'homogénéité de la phase solide  $(U, Pu)$  des pastilles et en conséquence leur aptitude à la dissolution au moment du retraitement, et qui conduit en outre à des pastilles ayant un  
35 bon comportement à la rectification à sec.

Le procédé selon l'invention de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium ayant une teneur spécifiée en plutonium, à partir d'une charge de poudres de  $UO_2$  et de  $PuO_2$  par pastillage et frittage, se caractérise en ce que la charge de poudres soumise au pastillage et au frittage est constituée de particules ayant des granulométries inférieures ou égales à  $250\mu m$  et en ce qu'elle est préparée par réalisation des étapes successives suivantes :

a) dosage d'un premier mélange de poudres de  $UO_2$  et de  $PuO_2$  ayant une teneur en plutonium supérieure à la teneur spécifiée,

b) broyage de ce premier mélange de poudres dans un broyeur à boulets pendant 1,5 à 2,5h,

c) addition d'une poudre de  $UO_2$  à ce premier mélange de poudres broyées pour obtenir un second mélange de poudres ayant la teneur spécifiée en plutonium,

d) broyage pendant une durée de 15 à 30 min du second mélange de poudres ainsi obtenu, et

e) tamisage forcé de ce second mélange de poudres broyées à travers un tamis ayant des ouvertures de dimension inférieure ou égale à  $250\mu m$  pour recueillir la charge de poudres qui sera soumise au pastillage et au frittage.

Dans ce procédé, le fait de réaliser successivement un broyage du premier mélange pendant 1,5 à 2,5h et un broyage du second mélange pendant une durée plus faible de 15 à 30 min, puis un tamisage forcé de la poudre au travers d'un tamis de  $250\mu m$ , permet d'obtenir une charge de poudres qui peut être soumise directement au pastillage sans qu'il soit nécessaire de la mettre tout d'abord sous la forme de granulés. Par ailleurs, ces deux opérations successives de broyage et le fait de diluer un mélange de poudres de  $UO_2$  et de  $PuO_2$  ayant une teneur en plutonium supérieure à la teneur spécifiée, par de la poudre de  $UO_2$  permet d'obtenir une meilleure homogénéité du mélange et ainsi une meilleure homogénéité de la phase solide uranium-plutonium des

pastilles.

Selon une variante de mise en oeuvre du procédé de l'invention, dans l'étape c), on peut ajouter également une poudre d'oxyde mixte (U, Pu) $O_2$  de recyclage qui est obtenue par broyage des rebuts de fabrication. Le fait d'ajouter cette poudre de recyclage après broyage du premier mélange, permet d'autoriser des taux de recyclage importants. Toutefois, la quantité de poudre de recyclage ajoutée représente de préférence au plus 15% en poids du second mélange.

De préférence, cette poudre est obtenue par broyage des pastilles mises au rebut ; ce broyage peut être réalisé pendant au moins 6h dans un broyeur à boulets d'uranium allié, par exemple d'uranium-titane, et la poudre obtenue est tamisée à une dimension d'au plus 150  $\mu m$ .

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit donnée bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 déjà décrite est un diagramme représentant les étapes du procédé de fabrication de pastilles, selon l'art antérieur, et

- la figure 2 est un diagramme représentant les étapes du procédé de fabrication de pastilles conforme à l'invention.

En se reportant à la figure 2, on voit que le procédé de l'invention comprend trois étapes préalables qui conduisent à l'obtention d'un second mélange de poudres ayant la teneur en plutonium spécifiée, à partir duquel on réalisera ensuite le pastillage et le frittage.

La première étape consiste à doser des lots de poudre de  $UO_2$  et de  $PuO_2$  pour obtenir un premier mélange ayant la composition isotopique voulue mais une teneur en plutonium supérieure à la teneur spécifiée en respectant une certaine homogénéité. Ceci ne peut être obtenu que grâce à la connaissance préalable des caractéristiques de tous les lots de poudre de  $PuO_2$  utilisés. Pour ce dosage, on pèse les différents constituants

avec une précision relative supérieure au millième pour former un mélange de poudres de  $\text{PuO}_2$  et de  $\text{UO}_2$  ayant une teneur en plutonium supérieure à la teneur spécifiée, mais dont l'enrichissement en plutonium est de préférence toujours inférieur à 25% en poids.

Les poudres de  $\text{PuO}_2$  peuvent le cas échéant être calcinées avant d'être introduites dans le mélange. Elles présentent généralement une granulométrie moyenne de 0,5 à 40  $\mu\text{m}$  et proviennent des installations de retraitement de combustibles irradiés. Les poudres de  $\text{UO}_2$  utilisées peuvent avoir des granulométries moyennes de 50 à 1000  $\mu\text{m}$ . Elles sont généralement obtenues par procédé chimique à partir de nitrate d'uranyle ou d'hexafluorure d'uranium.

Après dosage du premier mélange de poudres, on procède à la deuxième étape de broyage qui permet d'homogénéiser ce premier mélange et d'obtenir une poudre plus fine. Ceci est généralement effectué dans un broyeur à boulets en matériau dur, par exemple en uranium non allié ou en acier. Ce broyeur peut avoir par exemple un volume de 60l et une charge de boulets de 350kg. Généralement, on réalise le broyage pendant des durées allant de 1,5 à 2,5 heures.

Après cette opération, on procède au dosage du second mélange de poudres en ajoutant de la poudre de  $\text{UO}_2$  au premier mélange de poudres broyées, ceci revient à diluer le premier mélange de poudres par de l' $\text{UO}_2$  pour obtenir un second mélange de poudres ayant la teneur spécifiée en plutonium. Dans cette étape, on pèse la poudre de  $\text{UO}_2$  ajoutée avec une précision relative supérieure au 1/1000.

Dans cette étape, on peut aussi, selon la variante de mise en oeuvre du procédé de l'invention, ajouter de la poudre de  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  (chamotte) provenant du recyclage des rebuts de fabrication. La poudre de recyclage ajoutée doit avoir de préférence des caractéristiques isotopiques (teneur en plutonium) identiques à celles des pastilles à préparer afin de pouvoir être ajoutée sans précautions particulières. On peut toutefois

utiliser une poudre de recyclage ayant des caractéristiques isotopiques voisines. Lorsque la poudre de recyclage provient des rebuts de fabrication de la charge en cours, ceci ne pose aucun problème. Lorsqu'elle provient d'autres recyclages, on tient  
5 compte de ses caractéristiques physicochimiques pour réaliser un dosage conforme aux caractéristiques des pastilles à préparer. Comme on l'a vu précédemment, la poudre de recyclage peut être obtenue par broyage des pastilles rebutées, pendant au moins 6h, dans un broyeur à boulets d'uranium-titane et elle est tamisée  
10 par passage dans un tamis dont les ouvertures ont au plus 150  $\mu\text{m}$ .

Après dosage du second mélange de poudre contenant éventuellement de la poudre de recyclage, on réalise la quatrième étape de broyage pendant une durée limitée, généralement pendant  
15 15 à 30 min., afin de ne pas dégrader les propriétés physiques de la poudre de  $\text{UO}_2$  mise en oeuvre tout en conférant au mélange obtenu une homogénéité satisfaisante. Ce broyage peut être réalisé dans un broyeur à boulets d'uranium non allié du même type que celui utilisé précédemment pour l'opération de broyage  
20 du premier mélange de poudres.

Après cette opération, on réalise la cinquième étape de tamisage du mélange pour retenir la fraction ayant une granulométrie inférieure ou égale à 250  $\mu\text{m}$ . Ceci est réalisé par forçage à travers un tamis ayant des ouvertures de dimension  
25 inférieure ou égale à 250  $\mu\text{m}$ .

Cette opération permet de calibrer les dimensions de la poudre et d'obtenir ainsi une poudre présentant les caractéristiques voulues pour être pastillée directement.

En effet, les spectres granulométriques des poudres  
30 mélangées dans des broyeurs à boulets sont généralement très étalés et vont de quelques  $\mu\text{m}$  à plus d'1mm. Par passage forcé dans un tamis ayant des ouvertures de dimensions inférieures ou égales à 250  $\mu\text{m}$ , on recueille ainsi la poudre calibrée utilisable pour les étapes postérieures de pastillage et de  
35 frittage.

Ainsi, le procédé de l'invention permet d'éviter l'étape de granulation qui était nécessaire selon l'art antérieur. Ceci provient du fait qu'en réalisant une dilution du premier mélange de poudres par de la poudre de  $UO_2$ , puis un broyage pendant une durée limitée, on peut obtenir après calibrage à une granulométrie inférieure ou égale à  $250 \mu m$ , une charge de poudre ayant les caractéristiques voulues pour l'opération de pastillage.

La sixième étape de lubrification peut être réalisée ensuite en utilisant comme lubrifiant du stéarate de zinc dans une proportion inférieure ou égale à 0,5% en poids. On peut effectuer le mélange en une ou plusieurs opérations successives, en utilisant une durée de mélange qui dépend du matériel utilisé. Cette durée est choisie de façon à conférer au mélange une homogénéité satisfaisante. Le lubrifiant utilisé, par exemple le stéarate de zinc, est préalablement étuvé puis tamisé au tamis de  $50 \mu m$  pour éliminer les agglomérats.

Dans le cas où la densité des pastilles frittées obtenues à partir de cette charge de poudres est trop élevée par rapport aux spécifications requises, on ajoute à la poudre un agent porogène, par exemple de l'azodicarbonamide.

Dans ce cas, on introduit l'agent porogène en même temps que le lubrifiant en le mélangeant préalablement à ce dernier dans les proportions adéquates, après l'avoir étuvé et tamisé par passage dans un tamis dont l'ouverture de mailles est de  $50 \mu m$ . La teneur en agent porogène peut aller de 0,01 à 0,5% en poids du mélange de poudres.

La septième étape de pastillage peut être effectuée en utilisant une presse hydraulique dont les paramètres ont été optimisés et contrôlés, et en suivant les caractéristiques géométriques et d'aspect des pastilles obtenues par des prélèvements réguliers. Les pastilles conformes aux spécifications sont chargées directement en vrac dans des nacelles de frittage en limitant au strict minimum les chocs et les frottements et en contrôlant la quantité de pastilles par



nacelle pour qu'elle soit pratiquement la même dans chacune des nacelles.

5 La huitième étape de frittage est réalisée dans les meilleurs délais après le pastillage, de façon à limiter les effets de la radiolyse du lubrifiant et éventuellement de l'agent porogène sur les pastilles crues.

10 Le frittage est réalisé comme dans l'art antérieur, à une température de 1650 à 1750°C, de préférence de 1670±20°C, en atmosphère de gaz réducteur, par exemple dans un mélange hydrogène-argon contenant 7% d'hydrogène. De préférence l'atmosphère de frittage est humidifiée de façon à améliorer la diffusion métallurgique des matériaux en présence et à stabiliser le rapport O/M de l'oxyde mixte à une valeur voisine de 2,00.

15 Le rapport  $H_2O/H_2$  de l'atmosphère de frittage sera néanmoins limité et contrôlé afin d'éviter les oxydations des éléments chauffants et des nacelles de frittage qui sont généralement en molybdène.

20 Après frittage, on peut soumettre les pastilles à une rectification qui peut être effectuée sur une rectifieuse sans centre et à sec, afin d'obtenir des pastilles satisfaisant à la spécification de diamètre.

Les pastilles obtenues par ce procédé présentent généralement les caractéristiques suivantes :

25 - aptitude à la dissolution. Celle-ci est déterminée en mesurant la quantité du plutonium insoluble dans une solution aqueuse d'acide nitrique 5,5 N après 6h, à l'ébullition par rapport à la quantité totale de plutonium. Le rapport Pu insoluble /Pu total est inférieur ou égal à 0,2% en poids.

30 - structure des pastilles. On observe une très bonne homogénéité avec une répartition uniforme des particules de  $PuO_2$  dont la taille est généralement inférieure ou égale à 100  $\mu m$ .

- diamètre des pores  $\leq 10 \mu m$ ,

- densité supérieure à 95% de la densité théorique (sans agent porogène).

35 Les exemples suivants illustrent les résultats obtenus

par mise en oeuvre du procédé de l'invention.

#### EXEMPLE\_1

On dose tout d'abord le premier mélange qui est constitué par une charge de 30 kg ayant une teneur en plutonium de 25% en poids, en partant d'une poudre de  $\text{PuO}_2$  ayant une granulométrie moyenne de  $10\text{ }\mu\text{m}$  fournie par une usine de retraitement, et d'une poudre de  $\text{UO}_2$  ayant une granulométrie moyenne de  $100\text{ }\mu\text{m}$  obtenue par voie chimique à partir de nitrate d'uranyle.

On soumet ce premier mélange à un broyage pendant deux heures dans un broyeur à boulets d'uranium, puis on ajoute à ce premier mélange la même poudre de  $\text{UO}_2$  pour obtenir un second mélange de  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  ayant une teneur en plutonium de 5%. On soumet ensuite le second mélange à un broyage pendant 20 min dans le même broyeur à boulets d'uranium, puis on le tamise au travers d'un tamis dont les ouvertures ont une dimension de  $250\text{ }\mu\text{m}$ .

On ajoute alors 0,4% de stéarate de zinc à la poudre et on la pastille sur une presse hydraulique sous une pression de 300 MPa ( $3\text{t/cm}^2$ ). On soumet ensuite les pastilles obtenues à un frittage dans un four en continu à  $1680^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'argon hydrogéné à 93% d'argon et 7% d'hydrogène pendant environ 24h. Après frittage et refroidissement, les pastilles frittées obtenues sont soumises à une rectification à sec, puis aux contrôles habituels de fabrication.

Les pastilles obtenues présentent les caractéristiques suivantes.

- aptitude à la dissolution :  $\text{Pu insoluble}/\text{Pu total} = 0,16\%$  en poids,
- taille des particules de  $\text{PuO}_2$  inférieure à  $20\text{ }\mu\text{m}$ ,
- densité : 95,4% de la densité théorique,
- porosité ouverte : 0,8%,
- porosité fermée : 3,8%,
- diamètre des pores inférieur à  $10\text{ }\mu\text{m}$ .

#### EXEMPLE\_2

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1,

mais en ajoutant dans la troisième étape, d'une part, 15% en poids de poudre de recyclage ayant une teneur en Pu de 10% en poids obtenue par broyage, pendant 6h, de pastilles frittées rebutées dans un broyeur à boulets d'uranium et, d'autre part, de la poudre de  $UO_2$  pour obtenir un second mélange ayant une teneur en plutonium de 10% en poids.

Les pastilles rectifiées obtenues présentent des caractéristiques identiques à celles des pastilles de l'exemple 1.

A titre de comparaison, des pastilles frittées obtenues selon le procédé de l'art antérieur présentent les caractéristiques suivantes :

- aptitude à la dissolution : Pu insoluble/Pu total allant jusqu'à 1 %,

- rectification à sec donnant des pastilles fissurées.

Ainsi, on constate que le procédé de l'invention permet d'améliorer l'aptitude à la rectification à sec des pastilles obtenues, tout en conférant à ces pastilles une bonne aptitude à la dissolution.

## REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium ayant une teneur spécifiée en plutonium à partir d'une charge de poudres de  $UO_2$  et de  $PuO_2$  par pastillage et frittage, caractérisé en ce que la charge de poudres soumise au pastillage et au frittage est constituée de particules ayant des granulométries inférieures ou égales à  $250 \mu m$  et en ce qu'elle est préparée par réalisation des étapes successives suivantes :

a) dosage d'un premier mélange de poudres de  $UO_2$  et de  $PuO_2$  ayant une teneur en plutonium supérieure à la teneur spécifiée,

b) broyage de ce premier mélange de poudres dans un broyeur à boulets pendant 1,5 à 2,5h,

c) addition d'une poudre de  $UO_2$  à ce premier mélange de poudres broyées pour obtenir un second mélange de poudres ayant la teneur spécifiée en plutonium,

d) broyage pendant une durée de 15 à 30 min du second mélange de poudres ainsi obtenu, et

e) tamisage forcé de ce second mélange de poudres broyées à travers un tamis ayant des ouvertures de dimension inférieure ou égale à  $250 \mu m$  pour recueillir la charge de poudres qui sera soumise au pastillage et au frittage.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le teneur en plutonium du premier mélange est inférieure à 25% en poids.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que dans l'étape c), on ajoute également une poudre d'oxyde mixte  $(U, Pu)O_2$  de recyclage ayant la teneur spécifiée en plutonium, obtenue par broyage des rebuts de fabrication.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la quantité de poudre de recyclage ajoutée représente au plus 15% en poids du second mélange.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que la poudre de recyclage est constituée de particules ayant des granulométries inférieures ou égales à 150  $\mu$ m.

5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on ajoute un lubrifiant et éventuellement un agent porogène à la charge de poudres qui sera soumise au pastillage et au frittage.

10 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent porogène est l'azodicarbonamide.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on réalise le pastillage au moyen d'une presse hydraulique.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on réalise le frittage à une température de 1650 à 1690°C en atmosphère hydrogénée, éventuellement humidifiée.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on soumet les pastilles frittées à une rectification à sec.

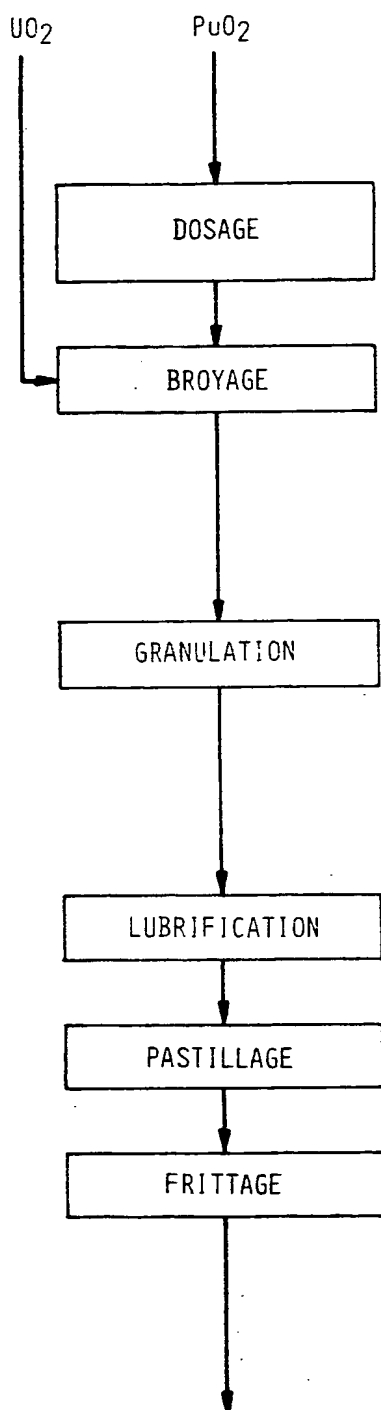


FIG. 1

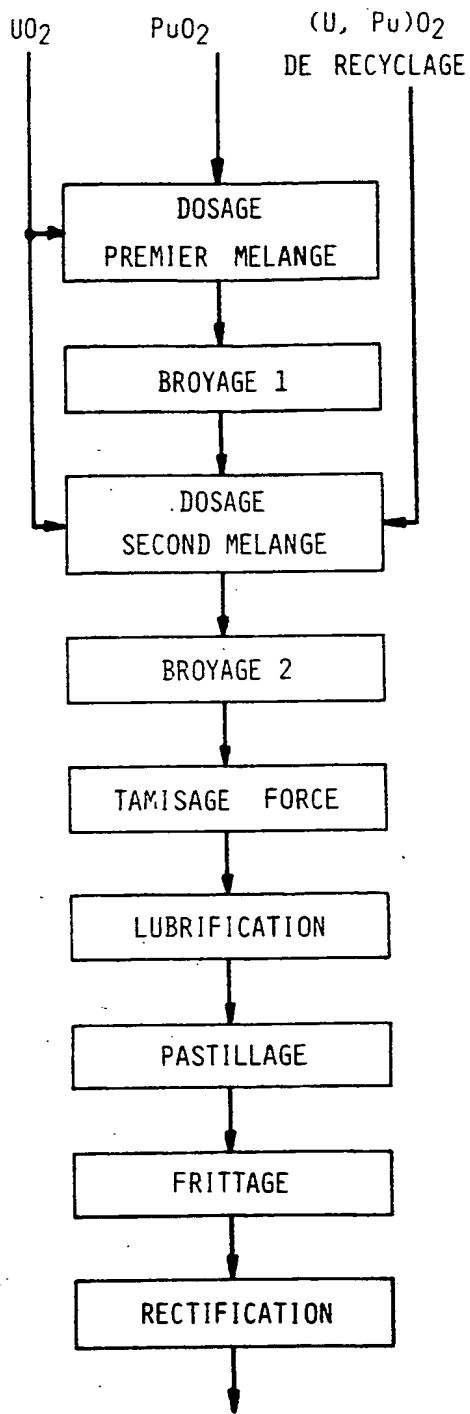


FIG. 2